PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-100172

(43) Date of publication of application: 16.04.1996

(51)Int.Cl.

CO9K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number: 06-236622

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO

LTD

HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

30.09.1994

(72)Inventor: SUZUKI MUTSUMI

FUKUYAMA MASAO MURAKAMI MUTSUAKI TOMIYAMA HIROMITSU

IHARA IKUKO

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electroluminescent element containing a specific amine compound, having excellent light-emission stability, storage stability, thermal stability, film-forming property and electrical and chemical stability and useful for electroluminescent display device, etc. CONSTITUTION: The objective element is produced by using a compound of the formula [R1, R2 and R3 are each H, a lower alkyl, a lower alkoxy or a (substituted)aryl; R4 is H, a lower alkyl, a lower alkoxy or Cl; A1 is diphenyl (thio) ether-4,4'-diyl, diphenyl sulfoxid-4,4'-diyl, diphenyl keton-4,4'-diyl or N,N' diphenylurea-4,4'-diyl] [e.g. 4,4'-bis (4'diphenylamino-4-biphenylylanilino)-1,1'- diphenyl ether]. The compound of the formula can be produced by condensing an N,N'-diacetyl compound of the corresponding diamino compound with 4'- halogenated biphenyl acetanilide compound, hydrolyzing the product and condensing the hydrolyzate with the corresponding aryl halide.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

特開平8-100172

(43)公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

Z 9280-4H

技術表示箇所

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平6-236622

(22)出願日

平成6年(1994)9月30日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 鈴 木 睦 美

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72)発明者 福 山 正 雄

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(74)代理人 弁理士 蔵合 正博

最終頁に続く

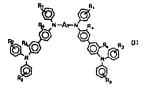
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

(修正有)

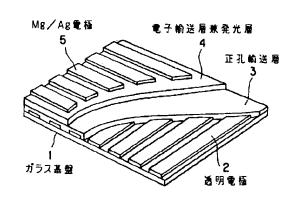
【目的】有機EL素子の発光、保存安定性の改善。

【構成】正孔輸送材料として、一般式1の新規なアミン 化合物を用いる。



R₁、R₂、R₃は同一でも異なってもよく、水素、低 級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換の アリール基を、Riは水素原子、低級アルキル基、低級 アルコキシ基または塩素を表す。またAiは以下のA、 B、C、DまたはEの構造を有する置換基を表す。

別の正孔輸送材料として化合物から選定された2種類以 上を含む材料を用いる。



【特許請求の範囲】

*用いたことを特徴とする電界発光素子。

【請求項1】 下記一般式で記述されるアミン化合物を*

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & & \\
R_4 & N - \Delta_1 - N & R_4 \\
\hline
R_2 & R_4 & & \\
R_3 & & & \\
R_3 & & & \\
\end{array}$$

ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 は同一でも異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表し、 R_4 は水素原子、%

※低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、A₁は以下の構造を有する置換基を表す。 【化2】

【請求項2】 下記一般式で記述されるアミン化合物を ★【化3】

用いたことを特徴とする電界発光素子。

ただし、R₅、R₆ は同一でも異なっていてもよく、水 40 素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、置換また は無置換のアリール基を表し、R₇ は水素原子、低級ア

40 ルキル基、低級アルコキシ基、または塩素原子を表す。また、A2 は以下の構造を有する置換基を表す。【化4】

(H) (I)

【請求項3】 電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層 および電極を有することを特徴とする請求項1または2 記載の電界発光素子。

3

【請求項4】 電極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層 および電極を有し、上記正孔輸送層として、請求項1ま たは2記載のアミン化合物のうちから選定された少なく とも2種類を含む材料を用いたことを特徴とする電界発 光素子。

【請求項5】 電子輸送層が発光層を兼ねていることを 特徴とする請求項3または4記載の電界発光素子。

【請求項6】 正孔輸送層が発光層を兼ねていることを 特徴とする請求項3または4記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、各種の表示装置として 広範囲に利用される発光素子であって、低い印加電圧、 高輝度、かつ安定性にも優れた有機電界発光素子(有機 EL素子)に関するものである。

[0002]

【従来の技術】電界発光素子は自己発光のために液晶素 30 子にくらべて明るく、鮮明な表示が可能であるため古くから多くの研究者によって研究されてきた。現在実用レベルに達した電界発光素子としては無機材料のZnSを用いた素子がある。しかし、この様な無機の電界発光素子は発光のための印加電圧として200V以上が必要で広く使用されるには至っていない。

【0003】これに対して有機材料を用いた電界発光素子である有機EL素子は、従来実用的なレベルからはほど遠いものであったが、1987年にコダック社のC. W. Tangらによって開発された積層構造素子により 40その特性が飛躍的に進歩した。彼らは蒸着膜の構造が安*

*定で電子を輸送することの出来る蛍光体と、正孔を輸送することの出来る有機物を積層し、両方のキャリヤーを 蛍光体中に注入して発光させることに成功した。これに よって有機EL素子の発光効率が向上し、10V以下の 電圧で1000cd/m²以上の発光が得られる様になった。その後多くの研究者によってその特性向上のため の研究が行われ、現在では10000cd/m²以上の 発光特性が得られている。

【0004】この様な有機EL素子の基本的な発光特性 20 はすでに十分実用範囲にあり、現在その実用化を妨げている最も大きな原因は、(1)その駆動時の発光特性の安定性の不足、(2)保存安定性の不足にある。ここで言う駆動時の劣化とは素子に電流を印加して駆動した時に発光輝度が低下したり、ダークスポットと呼ばれる発光しない領域が発生したり、素子の短絡により破壊が起こる現象を言い、保存時の安定性とは作製した素子を保存しているだけでも発光特性が低下する現象をいう。

【0005】本発明者らはこの様な有機EL素子の発光の安定性、保存安定性に関する問題点を解決するためその劣化の機構を検討した。その結果、特性劣化の大きな原因の一つがその正孔輸送層にあることが分かった。即ち、正孔輸送層として一般に利用される(化5:略称TPD)、(化6:略称TPAC)の様な正孔輸送材料は、(1)湿度、温度、電流により結晶化して薄膜形状が一様でなくなる、(2)正孔輸送層が通電により変質する、(3)基板、発光層との付着性が悪くなるなどの変化を起こし、それによって発光特性が著しく劣化することが分かった。

[0006]

【化5】

[0007]

【化6】

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題はこの様 な知見に基づき、発光安定性、保存安定性に優れた有機 EL素子を実現出来る新しい正孔輸送材料を提供するこ とにある。この様な正孔輸送材料の具備しなければなら ない条件としては、(1)優れた正孔輸送能力を持つこ と、(2)熱的に安定で、ガラス状態が安定であるこ と、(3)薄膜を形成出来ること、(4)電気的、化学 的に安定であること、等を挙げることが出来る。

[0009]

*【課題を解決するための手段】この目的を達成するため に、本発明者らはIT〇電極、正孔輸送層、発光層およ びマグネシュウム/銀電極からなる有機EL素子を試作 し、新たに合成した数多くの正孔輸送材料の評価をおこ なった。発光層としてはおもに電子輸送層を兼ねるアル ミキノリン3量体を用いた。上記正孔輸送層の材料とし て、(化7)、(化8)で記述されるアミン化合物を使 用した。

[0010]

【化7】 * 20

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & & & \\
R_4 & N - A_1 - N & R_4 \\
R_2 & R_4 & & \\
R_3 & & & \\
R_3 & & & \\
\end{array}$$

[0011]

※【化8】

ただし、(化7) におけるR₁、R₂、R₃ は同一でも 異なっていてもよく、水素 原子、低級アルキル基、低 級アルコキシ基、置換または無置換のアリール基を表 し、R4 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ 基、または塩素原子を表す。また、Aiは以下の構造を 有する置換基を表す。

[0012]

【化9】

また、(化8) における R_s 、 R_s は同一でも異なって 10*素原子を表す。また、 A_2 は以下の構造を有する置換基 いてもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキ シ基、置換または無置換のアリール基を表し、Riは水 素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、または塩*

を表す。

[0013]

【化10】

[0014]

【作用】本発明は、上記のような正孔輸送材料を使用し た結果、それらが優れた正孔輸送能力を有しているばか りでなく良好な薄膜を形成し、さらに熱的にも安定であ ることが分かった。さらに、基板および発光層との付着 性が向上することがわかった。この結果、優れた発光安 定性、保存安定性を有する有機EL素子が実現できるこ 30 とが明らかになり、表示素子として広範囲に利用するこ とができた。

[0015]

【実施例】

(実施例1)以下、本発明の実施例について、合成につ いての第1の実施例と素子についての第2の実施例とに 分けて説明する。本発明の(化1)で示されるアミン化 合物は、新規な化合物であり、これらは相当するトリフ ェニルベンジジン化合物とジハロゲン化物との縮合反 応、あるいは、相当するジアミノ化合物のN, N'-ジ 40 アセチル体と相当する4'-ハロゲン化ビフェニルアセ トアニリド化合物との縮合反応による生成物を加水分解 した後、相当するハロゲン化アリールと縮合反応するこ とにより合成することができる。これらの縮合反応はウ ルマン反応として知られる方法である。

【0016】また、本発明の(化2)で示されるアミン 化合物は新規な化合物であり、これらは、相当するハロ ゲン化ビフェニリルジフェニルアミン化合物と相当する ジアミン化合物とを縮合させることにより合成すること ができる。あるいはまた相当するハロゲン化ピフェニリ 50 ルジフェニルアミン化合物とアミド化合物との縮合反応 による生成物を加水分解して得られるトリアミン化合物 を相当するジハロゲン化物と縮合させることによって も、合成することができる。これらの縮合反応はウルマ ン反応として知られる方法である。

【0017】これらの化合物の同定は、元素分析、赤外 吸収スペクトル測定により行い、さらに溶媒による再結 晶法、真空昇華法により精製し、純度を99.8%以上 とした。純度の確認は薄層クロマトグラフィースキャナ 一、熱重量測定、示差熱分析、融点測定により行った。 融点、分解点は正孔輸送層の熱安定性の目安となり、ガ ラス転移点はガラス状態の安定性の目安となる。

【0018】(合成実施例)アセトアニリド20.0g (0. 15モル) と4, 4'ージョードピフェニル6 5. 0g(0.16モル)、無水炭酸カリウム22.1 g(0.16モル)、銅粉2.16g(0.034モ ル)、ニトロペンゼン35mlを混合し、190~20 5℃で10時間反応させた。反応生成物をトルエン20 0m1で抽出し、不溶分をろ別除去後、濃縮乾固した。 これをカラムクロマトにより精製して(担体:シリカゲ ル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=6/1)、N-(4'-ヨード-4-ピフェニリル) アセトアニリド4 0. 2g (収率64.8%) を得た。融点は、135. 0~136.0℃であった。

【0019】次に4、4'ージアミノー1,1'ージフ ェニルエーテル12.0g(0.06モル)を氷酢酸1 00mlに溶解し、40℃で無水酢酸13.5g(0.

13モル)を滴下した。滴下後45℃で2時間反応し、 反応液を氷水700m1中へ注加して、析出した結晶を ろ過、水洗、乾燥した。この結晶をメタノール160m 1で再結晶し、4,4'-ジアセトアミド-1,1'-ジフェニルエーテル13.4g(収率:78.3%)を 得た。融点は231.0~231.5℃であった。

【0020】続いて4,4'-ジアセトアミド-1, 1'-ジフェニルエーテル7.11g(0.025モ ル)、N-(4'-ヨード-4-ピフェニリル)アセト アニリド22.7g(0.055モル)、無水炭酸カリ 10 ウム7.60g(0.055モル)及び銅粉0.70g (0.011モル)、ニトロペンゼン10mlを混合 し、185~195℃で8時間反応させた。反応生成物 をトルエン500mlで抽出し、不溶分をろ別除去後、 濃縮してオイル状物とした。オイル状物はイソアミルア ルコール60mlに溶解し、水1ml、85%水酸化力 リウム1.8g(0.027モル)を加え、130℃で 加水分解した。水蒸気蒸留でイソアミルアルコールを留 去後、トルエン250mlで抽出し、水洗、乾燥して濃 体;シリカゲル、溶離液;トルエン/酢酸エチル=1/ 1)、4,4'-ピス(4'-アニリノ-4-ピフェニ リルアミノ) -1, 1'-ジフェニルエーテル8.93 g (収率52.0%)を得た。融点は285.5~28 6.5℃であった。

【0021】さらに、4,4'-ピス(4'-アニリノ -4-ピフェニリルアミノ)-1,1'-ジフェニルエ ーテル 6. 87g(0.01モル)、ヨードベンゼン2 4. 5g(0.12モル)、無水炭酸カリウム6.08 g(0.044モル)、銅粉0.51g(0.008モ 30 ル)を混合し、195~210℃で16. 5時間反応さ せた。反応生成物をトルエン100m1で抽出し、不溶 分をろ別除去、濃縮後、n-ヘキサン350mlを加え て、粗結晶を取り出した。粗結晶は、カラムクロマトに より精製して(担体:シリカゲル、溶離液:トルエン/ n - n + y = 3/4, 4, 4'-y = 3/4ェニルアミノー4ーピフェニリルアニリノ)-1,1' -ジフェニルエーテル4.06g(収率:41.0%) を得た。融点は175.0~176.5℃であった。

【0022】(実施例2)次に、これらを実際に有機E 40 L素子として評価し、その素子の発光特性、発光特性の 安定性、保存安定性を検討した。有機EL素子は、図1 に示すように、ガラス基板1上に透明電極2としてIT 〇電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔輸送層 3、電子輸送層兼発光層4、Mg/Ag電極5の順に蒸 着して作製した。まず、充分に洗浄したガラス基板(Ⅰ T〇電極は成膜済み)、正孔輸送材、電子輸送性発光材 として精製したアルミキノリン3量体を蒸着装置にセッ トした。10⁻⁶ torrまで排気した後、0.1nm/

10

た。アルミキノリン3量体の蒸着は同じく0.1nm/ 秒の速度で行い、その膜厚は50nmとした。Mg/A g電極は 0. 4 n m/秒の速度で行いその厚さを 100 nmとした。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連 続して行った。また膜厚は水晶振動子によってモニター した。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出し を行い、引続き特性測定を行った。

【0023】得られた素子の発光特性は100mA/c m² の電流を印加した場合の発光輝度で定義した。ま た、発光の安定性は200cd/m²の発光が得られる 電流を連続で印加し、その時の発光輝度の変化を測定し た。発光の寿命を輝度が半分の100cd/m² になる までの時間と定義した。保存安定性は室温、乾燥空気中 に一定時間素子を放置後、20mA/cm²の電流を印 加し、輝度が初期発光特性の半分になるまでの時間で定 義した。

【0024】本発明の正孔輸送材料の評価のために発光 層としてアルミキノリン3量体を用いたが、むろん本発 明では発光層の材料として各種の希土類錯体、オキサジ 縮した。濃縮物はカラムクロマトにより精製して(担 20 アゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレンなどの各 種の材料を用いることが出来る。また、発光層にキナク リドンやクマリンなどのドーパントを添加することによ りさらに高性能の有機EL素子を作製することが出来 る。さらに電子輸送層、発光層、正孔輸送層の3層から なる有機EL素子とすることもできる。また、本発明の 正孔輸送材料と適当な電子輸送材料とを組み合わせるこ とにより、正孔輸送層を発光層として用いることもでき

> 【0025】この様な検討の結果、正孔輸送材料が13 0℃以上の融点、300℃以上の分解点を有する場合に は優れた発光の安定性、保存安定性が得られることが分 かった。

【0026】この発明になる正孔輸送材料は単独で用い ることも出来るが、2種類以上を積層したり、共蒸着法 などで蒸着して混合状態で用いることができる。また、 本発明の正孔輸送材を従来の正孔輸送材であるTPAC やTPDとの共蒸着によって使用することができる。2 種類以上を同時蒸着して用いるとしばしばその結晶化を おこし難くする効果がある。

【0027】(素子実施例1)充分に洗浄したガラス基 板(IT〇電極は成膜済み)、正孔輸送剤としてアミン 化合物 (1) (R₁ = H、R₂ = H、R₃ = H、R₄ = H、A: = (A))、電子輸送性発光材として精製した アルミキノリン3量体を蒸着装置にセットした。0.1 nm/秒の速度で化合物(1)を50nmの厚さで蒸着 した。なお膜厚は水晶振動子によってモニターした。ア ルミキノリンの蒸着は同じく0.1nm/秒の速度で行 い、その膜厚は50nmとした。Mg/Ag電極は0. 4 nm/秒の速度で行い、その厚さを100 nmとし 秒の速度で正孔輸送層を蒸着した。膜厚は50nmとし *50* た。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行

った。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出し を行い、引続き特性測定を行った。発光特性は3100 cd/m²、発光の寿命は580Hr、保存安定性は2 100Hrであった。

【0028】比較のために正孔輸送材として(化3:略 称TPD)、(化4:略称TPAC)を用いて同じ条件 で有機EL素子を作製しその特性を調べた。TPDでの 発光特性、発光の寿命特性、保存安定性はそれぞれ、2 200cd/m²、220Hr、460Hrであった。 定性はそれぞれ、2500cd/m²、280Hr、5 60Hrであった。このことから本発明になるアミン化 合物(1)を用いた有機EL素子は発光寿命、保存安定 性に優れていることが分かった。

【0029】 (素子実施例2) 素子実施例1と同様の方 法でそれぞれ、アミン化合物 (2) ($R_1 = H$ 、 $R_2 =$ $p - CH_3$, $R_3 = p - CH_3$, $R_4 = H$, $A_1 =$ (A)), (3) $(R_1 = p - t - C_4 H_9, R_2 = p$ $- t - C_4 H_9 , R_8 = H, R_4 = H, A_1 =$ (A)), (4) $(R_1 = H, R_2 = p - CH_3, R_3)$ $= p - OCH_3$, $R_4 = H$, $A_1 = (B)$), (5) $(R_1 = p - CH_3, R_2 = H, R_3 = p - n - C_4 H)$ $9 \cdot R_1 = H \cdot A_1 = (B) \cdot (G) \cdot (R_1 = H \cdot R)$ $_{2}$ =H, R₃ =H, R₄=H, A₁ = (C)), (7) $(R_1 = p - t - C_4 H_9, R_2 = p - t - C_4 H_9,$ $R_3 = p - t - C_4 H_9 , R_4 = H, A_1 = (C)),$ (8) $(R_1 = H, R_2 = p - t - C_4 H_9, R_3 = p$ $-t-C_4H_9$, $A_1=(D)$), (9) $(R_1=p C_6 H_5$, $R_2 = p - CH_3$, $R_3 = p - CH_3$, R_4 $=H, A_1 = (E)), (10) (R_1 = H, R_2 = p-30)$ OCH_3 , $R_3 = H$, $R_4 = C1$, $A_1 = (E)$) & 正孔輸送材として使用した有機EL素子を作製し、その 特性を評価した。その結果を図2に示す。

【0030】このことから本発明になるアミン化合物 (2)~(10)を用いた有機EL素子は発光寿命、保 存安定性に優れていることが分かった。

【0031】 (素子実施例3) 素子実施例1と同様の方 法でそれぞれ、アミン化合物 (11) (R₅ = H、R₆ $=H, R_7 = H, A_2 = (F)), (12) (R_5 =$ H、 R_6 = H、 R_7 = p- OCH₃ 、 A_2 = (F))、 40 3 正孔輸送層 (13) $(R_5 = p - t - C_4 H_9, R_6 = p - t - C_6)$ $_{4}$ H_{9} , R_{7} = H, A_{2} = (F)) , (14) $(R_{5}$ = H, $R_6 = H$, $R_7 = H$, $A_2 = (G)$), (15)

12

 $(R_5 = p - CH_3, R_6 = p - CH_3, R_7 = H, A$ $_{2}$ = (G)), (16) (R₅ = H, R₆ = p - C₆ H $_{5}$, $R_{7} = H$, $A_{2} = (G)$) , (17) $(R_{5} = p CH_3$, $R_6 = p - C_6 H_5$, $R_7 = H$, $A_2 =$ (H)), (18) $(R_5 = m - CH_3, R_6 = H, R)$ $_{7} = C 1, A_{2} = (H)), (19) (R_{5} = p - CH)$ $_3$, $R_6 = m - CH_3$, $R_7 = H$, $A_2 = (I)$), (20) $(R_5 = m - t - C_4 H_9, R_6 = m - OCH)$ a 、 R₁=H、A₂ = (I)) を正孔輸送材として使用 一方、TPACでの発光特性、発光の寿命特性、保存安 10 した有機EL素子を作製し、その特性を評価した。その 結果を図3に示す。

> 【0032】このことから本発明になるアミン化合物 (11)~(20)を用いた有機EL素子は発光寿命、 保存安定性に優れていることが分かった。

【0033】 (素子実施例4) 素子実施例1と同様の方 法で、アミン化合物(1)と(14)を共蒸着し、正孔 輸送層として使用した有機EL素子を作製し、その特性 を評価した。発光特性は2430cd/m²、発光の寿 命は1110Hr、保存安定性は4800Hrであっ 20 た。その結果から本発明になるアミン化合物(1)と (14) の共蒸着によって形成された正孔輸送層を用い た有機EL素子は発光寿命、保存安定性に優れているこ とが分かった。

[0034]

【発明の効果】以上の様に本発明は、新規なアミン化合 物を用いたことを特徴とする電界発光素子であり、本発 明の材料を用いることにより、従来の有機EL素子の最 も大きな問題点であった発光安定性、保存安定性を格段 に改良したEL素子を実現することができる。

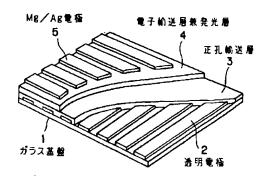
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における電界発光素子の構成 を示す部分断面拡大斜視図

【図2】本発明の一実施例における正孔輸送層としてア ミン化合物を用いた電界発光素子の特性を示す一覧図 【図3】本発明の一実施例における正孔輸送層としてア ミン化合物を用いた電界発光素子の特性を示す一覧図 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 4 電子輸送層兼発光層
- 5 Mg/Ag電極

【図1】



【図2】

	T	1	T
化合物No	発光特性 (cd/m²)	_ <u>発光</u> 野命	保存安定性 (1117)
	1	(,	
2	2700	6 6 D	3 5 0 0
3	1950	5 9 0	3700
4	2 2 0 0	7 9 0	3 0 0 0
5	2500	6 3 0	4 3 0 0
6	2600	6 7 0	2 6 0 0
7	2050	8 5 0	2900
8	2800	6 8 0	4 2 0 0
9	2 4 5 0	9 0 0	3 4 0 0
1 0	1900	6 9 0	4 1 0 0

【図3】

	T		1
化合物No	発光特性 (cd/n²)	発光寿命(川r)	保存安定性 (IIr)
1 1	2000	650	3000
1 2	1900	600	2850
1 3	2 1 5 0	5 5 0	3 2 0 0
1 4	2 5 0 0	7 9 0	2800
1 5	2 3 5 0	5 9 0	250,0
1 6	2400	6 2 0	3600
1 7	2550	7 4 0	4900
1 8	2 7 7 0	6 5 0	3 7 5 0
1 9	2 2 5 0	8 3 0	4100
2 0	2 4 0 0	790	3 8 0 0

フロントページの続き

(72)発明者 村 上 睦 明

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72)発明者 富 山 裕 光

茨城県つくば市御幸が丘5番地 保土谷化

学工業株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 伊 原 郁 子

茨城県つくば市御幸が丘5番地 保土谷化

学工業株式会社筑波研究所内